

INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

W

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 02 December 1999 (02.12.99)	
International application No.: PCT/EP99/03400	Applicant's or agent's file reference: 98/020KN
International filing date: 18 May 1999 (18.05.99)	Priority date: 25 May 1998 (25.05.98)
Applicant: HAMMER, Klaus-Dieter et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  
09 October 1999 (09.10.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

ZOUNEK, Nikolai  
Industriepark Kalle-Albert  
Rheingaustrasse 190  
D-65203 Wiesbaden  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 01 November 2000 (01.11.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 98/020KN	
International application No. PCT/EP99/03400	International filing date (day/month/year) 18 May 1999 (18.05.99)

1. The following indications appeared on record concerning:									
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input checked="" type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative								
Name and Address SEIDENSTÜCKER, Thomas Ahornstrasse 34 D-65933 Frankfurt am Main Germany	<table border="1"> <tr> <td>State of Nationality DE</td> <td>State of Residence DE</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Telephone No.</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Facsimile No.</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Teleprinter No.</td> </tr> </table>	State of Nationality DE	State of Residence DE	Telephone No.		Facsimile No.		Teleprinter No.	
State of Nationality DE	State of Residence DE								
Telephone No.									
Facsimile No.									
Teleprinter No.									
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:									
<input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence									
Name and Address SEIDENSTÜCKER, Thomas Hofstrasse 29 D-51061 Köln Germany	<table border="1"> <tr> <td>State of Nationality DE</td> <td>State of Residence DE</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Telephone No.</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Facsimile No.</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Teleprinter No.</td> </tr> </table>	State of Nationality DE	State of Residence DE	Telephone No.		Facsimile No.		Teleprinter No.	
State of Nationality DE	State of Residence DE								
Telephone No.									
Facsimile No.									
Teleprinter No.									
3. Further observations, if necessary:									
4. A copy of this notification has been sent to:									
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned								
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned								
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:								

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  Aino Metcalfe
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>98/020KN</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/03400</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>18/05/1999</b>
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>25/05/1998</b>	
Anmelder <b>KALLE NALO &amp; CO.KG et al.</b>	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**FOLIE, DIE STÄRKE ODER STÄRKEDERIVATE UND POLYESTERURETHANE ENTHÄLT**

### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung v n Punkt 5 auf Blatt 1)

Die Anmeldung betrifft eine Folie, die aus einem thermoplastischen Polymergemisch hergestellt ist, das a) thermoplastische Stärke und/oder ein thermoplastisches Stärkederivat und b) mindestens ein Polyesterurethan umfaßt, wobei das Gewichtsverhältnis a) : b) im Bereich von 75 : 25 bis 5 : 95 liegt und der flächenbezogene Verstreckungsgrad der Folie 2 bis 70 beträgt. Das Polyesterurethan bildet in dem Gemisch eine Matrix, in der die thermoplastische Stärke bzw. das thermoplastische Stärkederivat im mikrodispersen Verteilung in Form von diskreten Partikeln mit einem Durchmesser  $d_p$  von 0,05 bis 30  $\mu\text{m}$  eingebettet ist. Daneben betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und deren Verwendung als Verpackungsfolie, insbesondere als künstliche Wursthülle.

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08L3/00 C08L3/02 C08L3/06 A22C13/00 C08J5/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L A22C C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 247 830 A (VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE) 22. Juli 1987 (1987-07-22)	1,2, 4-11,13, 14
Y	Seite 2, Absatz 7; Ansprüche 1-4; Beispiel 1	3,12
E	DE 198 05 925 A (KALLE NALO GMBH) 19. August 1999 (1999-08-19) Ansprüche 1-12; Beispiele 1-4	1-14
A	EP 0 820 698 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 28. Januar 1998 (1998-01-28) in der Anmeldung erwähnt	1,11-14
Y	Seite 5, Zeile 32-36; Ansprüche 1,2,4	12
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Radke, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 196 33 476 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH) 26. Februar 1998 (1998-02-26) Seite 3, Zeile 32; Anspruch 1; Beispiele 1-10 ----	3
X	DE 34 28 111 A (VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE) 28. März 1985 (1985-03-28)  Beispiele 3,5 ----	1,2, 4-11,13, 14
A	EP 0 841 432 A (BAYER AG) 13. Mai 1998 (1998-05-13) Seite 8, Zeile 18-60; Beispiele 3-6 -----	1,2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 99/03400

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DD 247830	A	22-07-1987	NONE		
DE 19805925	A	19-08-1999	WO	9940797 A	19-08-1999
EP 0820698	A	28-01-1998	DE	19630236 A	29-01-1998
			CA	2211273 A	26-01-1998
			US	5928739 A	27-07-1999
DE 19633476	A	26-02-1998	WO	9807782 A	26-02-1998
DE 3428111	A	28-03-1985	DD	235457 A	07-05-1986
			DD	222037 A	08-05-1985
EP 0841432	A	13-05-1998	DE	19645663 A	07-05-1998
			JP	10140002 A	26-05-1998
			US	5898049 A	27-04-1999

10.09/700839  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 98/020KN	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/03400	International filing date (day/month/year) 18 May 1999 (18.05.99)	Priority date (day/month/year) 25 May 1998 (25.05.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 3/00, 3/02, 3/06, A22C 13/00, C08J 5/18		
Applicant KALLE NALO GMBH & CO. KG		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

RECEIVED  
FEB - 9 2001  
TOLUO MAIL ROOM

Date of submission of the demand 09 October 1999 (09.10.99)	Date of completion of this report 30 March 2000 (30.03.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/03400

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-17, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-15, filed with the letter of 07 March 2000 (07.03.2000),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

## 2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

## 4. Additional observations, if necessary:

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/03400

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	3, 12	YES
	Claims	1, 2, 4-11, 13-15	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	3, 12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### 1. Citations

(a) Reference is made to the following documents:

**D1...DD-A-247 830**

**D2...EP-A-0 820 698**

**D3...DE-A-196 33 476**

(b) In the present report page or column A, lines B to C will be quoted as "A/B-C". Empty lines are counted as lines.

#### 2. Novelty

(a) Document **D1** describes sausage skins consisting of 60 to 98 % by weight polyester urethane and 2 to 40 % by weight starch (cf. Claims 1, 3 and 4 and Example 1). "Bonding agents such as glycerin, epoxidized soybean oil, edible oils and such like may be added to the polyurethane-starch mixture" (cf. page 2 below).

The sausage skins are manufactured in a Brabender blown-film extruder (cf. **D1**, Example 1, page 3).

The fact that **D1** does not expressly indicate a thermoplastic starch does not impart novelty to the subject matter of the present claims. Since the present claims contain no clear definition of the term "thermoplastic starch" it is here interpreted to mean "thermoplastically processable starch". In **D1** the starch is thermoplastically processed in the extruder.

According to 8/13-16 of the present description a starch is considered thermoplastic if the helix structure of the native starch has been destroyed and said starch is largely amorphous. Even if the above definition is applied, novelty remains doubtful since the heat treatment in **D1** (cf. **D1**, Example 1) may bring about a destructuring of the starch before or during extrusion. In the present application the destructuring of the starch is also achieved by heat treatment in an extruder (cf. Example 1a).

- (b) It is assumed that in the blown-film extruder the film tube is stretched by the injected air at a stretch ratio per unit area of 2:70.
- (c) The subjects of Claims 1, 2, 4-7, 8 (cf. Claim 2), 9 (starch as filler; cf. Claim 2), 10 (MDI as cross-linking agent in Example 1), 11, and 13 to 15 are therefore not novel.

### 3. Inventive step

- (a) Even if the blown-film extrusion as per **D1** did not automatically involve the above stretch ratio, this

feature would not contribute to an inventive step. The stretching of comparable sausage skins on a polyester urethane basis is already disclosed as an advantageous feature in Claim 4 of **D2**.

- (b) The subject matter of **Claim 3** cannot be considered inventive. The thermoplastic processing of blends of starch acetate and a synthetic polymer into food packaging materials is already known from **D3** (cf. **D3**, Claim 1, 3/22, and examples).
- (c) The additional features of **Claim 12** do not contribute to an inventive step since inner and outer preparations for the same purpose are already known from **D2** (cf. **D2**, 5/32-36).

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/03400

## VI. Certain documents cited

### 1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
DE-A-198 05 925	19 August 1999 (19.08.1999)	13 February 1998 (13.02.1998)	

### 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure	Date of non-written disclosure (day/month/year)	Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</b> <b>C08L 3/00, 3/02, 3/06, A22C 13/00, C08J 5/18</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/61524</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 2. Dezember 1999 (02.12.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/03400 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 18. Mai 1999 (18.05.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 22 979.8                      25. Mai 1998 (25.05.98)                      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> KALLE NALO GMBH & CO. KG [DE/DE]; Rheingaustrasse 190-196, D-65203 Wiesbaden (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HAMMER, Klaus-Dieter [DE/DE]; An der Hasenquelle 25, D-55120 Mainz (DE). AHLERS, Michael [DE/DE]; Im Münchfeld 13, D-55122 Mainz (DE). GROLIG, Gerhard [DE/DE]; Gartenstrasse 6, D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE). FRITZ, Hans-Gerhard [DE/DE]; Gotenweg 10, D-73066 Uhingen (DE). SEIDENSTÜCKER, Thomas [DE/DE]; Ahornstrasse 34, D-65933 Frankfurt am Main (DE).  <b>(74) Anwälte:</b> ZOUNEK, Nikolai usw.; Industriepark Kalle-Albert, Rheingaustrasse 190, D-65203 Wiesbaden (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> FILM CONTAINING STARCH OR STARCH DERIVATIVES AND POLYESTER URETHANES  <b>(54) Bezeichnung:</b> FOLIE, DIE STÄRKE ODER STÄRKEDERIVATE UND POLYESTERURETHANE ENTHÄLT  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a film which is produced from a thermoplastic polymer mixture containing the following: a) thermoplastic starch and/or a thermoplastic starch derivative and b) at least one polyester urethane, the weight ratio a):b) being 75:25 to 5:95 and the surface-related degree of stretching of the film being 2 to 70. The polyester urethane forms a matrix in the mixture and the thermoplastic starch or thermoplastic starch derivative becomes embedded in said matrix, said thermoplastic starch or thermoplastic starch derivative being distributed in a microdispersion in the form of particles with a diameter $d_p$ of 0.05 to 30 $\mu\text{m}$ . The invention also relates to a method for the inventive film and to its use as a packaging film, especially for artificial sausage skins.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Anmeldung betrifft eine Folie, die aus einem thermoplastischen Polymergemisch hergestellt ist, das a) thermoplastische Stärke und/oder ein thermoplastisches Stärkederivat und b) mindestens ein Polyesterurethan umfaßt, wobei das Gewichtsverhältnis a) : b) im Bereich von 75 : 25 bis 5 : 95 liegt und der flächenbezogene Verstreckungsgrad der Folie 2 bis 70 beträgt. Das Polyesterurethan bildet in dem Gemisch eine Matrix, in der die thermoplastische Stärke bzw. das thermoplastische Stärkederivat in mikrodisperser Verteilung in Form von diskreten Partikeln mit einem Durchmesser $d_p$ von 0,05 bis 30 $\mu\text{m}$ eingebettet ist. Daneben betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und deren Verwendung als Verpackungsfolie, insbesondere als künstliche Wursthülle.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LÜ	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## FOLIE, DIE STÄRKE ODER STÄRKEDERIVATE UND POLYESTERURETHANE ENTHÄLT

Die Erfindung betrifft eine Folie, die thermoplastische Stärke und/oder thermoplastische Stärkederivate enthält und besonders als Nahrungsmittelhülle geeignet ist. Daneben betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Nahrungsmittelhülle und deren Verwendung als Verpackungsfolie, insbesondere als Wursthülle.

Die meisten Wursthüllen bestehen aus Tierdarm, aber auch aus faserverstärkter regenerierter Cellulose, Kollagen oder synthetischen Polymeren. Cellulose und Kollagen sind zwar natürlichen Ursprungs, aber die Herstellung solcher Wursthüllen erfolgt in aufwendigen und umweltbelastenden Verfahren. Hüllen aus anderem Material, beispielsweise aus eiweiß- oder acrylatbeschichtetem Gewebe, haben dagegen nur eine geringe Bedeutung.

Von den bekannten Hüllen decken die aus Cellulosehydrat das breiteste Anwendungsspektrum ab. Sie haben jedoch für manche Anwendungen eine zu hohe Durchlässigkeit für Wasserdampf und/oder Sauerstoff. Kollagenhüllen haben eine geringere Durchlässigkeit, sind dagegen zu labil. Die Hüllen aus synthetischen Polymeren sind zur Herstellung von Dauerwurst ungeeignet. Sie lassen sich zwar preiswert und einfach herstellen, beispielsweise durch Extrudieren, sind jedoch im Gegensatz zu den Cellulosehydrat- oder Kollagenhüllen nicht biologisch abbaubar.

Die in der EP-A 0 709 030 beschriebene, durch Extrusion von thermoplastischer Stärke hergestellte Wursthülle ist zwar biologisch abbaubar, weist aber noch immer Defizite auf. Sie ist insbesondere nicht ausreichend kochbeständig und neigt zum Verspröden nach Wasserbehandlung oder durch Weichmacherverlust.

Bekannt sind schließlich auch ein- oder mehrschichtige schlauchförmige, biaxial verstreckte Lebensmittelhüllen, die aus einem thermoplastischen verarbeitbaren, biologisch abbaubaren Polymer besteht oder mindestens eine Schicht daraus



enthält (EP-A 0 820 698). Sie werden durch ein Extrusionsverfahren hergestellt. Als thermoplastisch verarbeitbare, biologisch abbaubare Polymere kommen dabei aliphatische oder teilaromatische Polyester, thermoplastische aliphatische Polyesterurethane, aliphatisch-aromatische Polyestercarbonate und insbesondere aliphatische Polyesteramide in Frage. Schlauchförmige Hüllen aus diesen Polymeren, insbesondere aus Polyesterurethanen, zeigen jedoch eine schlechte Kaliberkonstanz, was zu Problemen bei der Verarbeitung führt.

Es bestand daher die Aufgabe, eine Nahrungsmittelhülle zu entwickeln, die sich aus natürlichen, nachwachsenden Rohstoffen auf einfache und umweltschonende Weise, möglichst mit einem Extrusionsverfahren, herstellen läßt und dabei gleichzeitig kompostierbar oder wenigstens biologisch abbaubar ist. Die Hülle soll ausreichend permeabel und für praktisch alle Wurstarten, d. h. für die Herstellung von Koch- und Brühwürsten ebenso wie von Rohwürsten, verwendbar sein.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine Mischung (Blend) aus a) thermoplastischer Stärke und/oder einem thermoplastischen Stärkederivat (beide im folgenden als "TPS" bezeichnet) und b) mindestens einem Polyesterurethan.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit eine Folie, die thermoplastische Stärke und/oder ein thermoplastisches Stärkederivat enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß sie aus einem thermoplastischen Gemisch hergestellt ist, das a) thermoplastische Stärke und/oder ein thermoplastisches Stärkederivat und b) mindestens ein Polyesterurethan umfaßt, wobei das Gewichtsverhältnis a) : b) im Bereich von 75 : 25 bis 5 : 95, bevorzugt 30 : 70 bis 60 : 40, liegt und daß sie einen flächenbezogenen Verstreckungsgrad von 2 bis 70, bevorzugt 4 bis 40, besonders bevorzugt 6 bis 20, aufweist. Gegebenenfalls kann die Folie auch noch native Stärke enthalten. Zur Feinabstimmung des Spannungs-/Dehnungsverlaufs können dem Blend noch organische oder an-

organische, feindisperse Füllstoffe zugesetzt sein. In dem Polymerblend bildet das Polyesterurethan die kontinuierliche Matrix, in der die thermoplastische Stärke bzw. das thermoplastische Stärkederivat in mikrodisperser Verteilung in Form von diskreten Partikeln mit einem Durchmesser  $d_p$  von 0,05 bis 30  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 0,1 und 3,0  $\mu\text{m}$ , eingebettet ist. Die Folie hat im verstreckten Zustand bevorzugt eine Dicke von 30 bis 120  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 50 bis 80  $\mu\text{m}$ . Sie kann als Verpackungsfolie, insbesondere für Nahrungsmittel, speziell als nahtlose, schlauchförmige Wursthülle verwendet werden.

Das thermoplastische Stärkederivat ist vorzugsweise ein Stärkeester, wie er in der DE-A 195 15 477 ausführlich beschrieben ist. Die Säurekomponente in dem Ester ist allgemein eine ( $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ )Alkansäure, die vorzugsweise nicht oder nur wenig verzweigt ist. Ein besonders bevorzugtes und kostengünstiges Stärkealkanoat ist Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad von weniger als 3, insbesondere von 1,5 bis 2,4. Anders als die Stärke selbst sind Stärkeester, wie das Stärkeacetat, bereits als solche thermoplastisch und müssen nicht erst plastifiziert werden. Stärkeester mit einer längeren Alkylkette, beispielsweise Stärkehexanoate, -octanoate oder -decanoate, bewirken eine Veränderung der Geschmeidigkeit und Zähigkeit wie auch der Permeation der Nahrungsmittelhüllen. Durch Kombinieren verschiedener Stärkeester lassen sich Hüllen mit ganz speziellen Eigenschaften herstellen. Auch Stärkeether und thermoplastische Stärkederivate, die kationische quaternäre Seitengruppen mit hydrophoben ( $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ )Alkylgruppen, vorzugsweise ( $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ )Alkylgruppen, aufweisen, sind geeignet. Verwendbar sind schließlich auch anionische Stärkederivate.

Es hat sich gezeigt, daß Hüllen, die nur aus thermoplastischer Stärke und/oder thermoplastischen Stärkederivaten bestehen, noch nicht das gewünschte Maß an Dehnbarkeit, Festigkeit, Zähigkeit, Geschmeidigkeit, vor allem aber an Stabilität gegenüber heißem oder kochendem Wasser aufweisen. Hüllen aus reinem Polyesterurethan besitzen ebenfalls nicht die gewünschten Eigenschaften.

Speziell fehlt es ihnen an Festigkeit, Temperaturstabilität und Kaliberkonstanz. Sie lassen sich auch dann nicht wesentlich verbessern, wenn der thermoplastischen Stärke oder dem thermoplastischen Stärkederivat noch verschiedene niedermolekulare Stoffe, wie Gleitmittel, Weichmacher und Füllstoffe, zugesetzt werden.

Überraschenderweise wurde herausgefunden, daß dann eine wesentliche Verbesserung eintritt, wenn die thermoplastische Stärke bzw. das Stärkederivat mit thermoplastischen Polyesterurethanen abgemischt wird.

Das thermoplastische Polyesterurethan (im folgenden auch bezeichnet als "TPU") besteht aus harten Polyurethan- und weichen Polyester-Segmenten, wobei die Segmente in alternierender Folge angeordnet sind. Als "weich" werden dabei Segmente mit einer Glas-Übergangstemperatur ( $T_g$ ) von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder darunter bezeichnet, als "hart" dagegen solche mit einer  $T_g$  von  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder darüber. Das Polyesterurethan kann aliphatischer oder aromatischer Natur sein. Der Anteil der Polyurethansegmente in dem thermoplastischen Polyesterurethan beträgt dabei 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesterurethans. Sie bestehen allgemein aus Diisocyanat- und Diol-Einheiten. Die Diisocyanat-Einheiten können dabei aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein. Beispiele für aliphatische Diisocyanate sind Butan-1,4-diisocyanat und Hexan-1,6-diisocyanat. Isophorondiisocyanat (= 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan-isocyanat) repräsentiert ein cycloaliphatisches Diisocyanat. Toluol-2,4- und -2,6-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2', -2,4', -2,6'- und -4,4'-diisocyanat sowie Naphthalin-1,5-diisocyanat sind bevorzugte aromatische Diisocyanate.

Die Polyestersegmente haben in der Regel eine mittlere Molmasse  $M_w$  von 500 bis 10.000 g/mol, bevorzugt 1.000 bis 4.000 g/mol. Sie bestehen bevorzugt aus Einheiten von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und Einheiten von zwei- oder

mehrwertigen Carbonsäuren. Sie lassen sich aus den genannten Ausgangsstoffen durch Kondensationspolymerisation in Gegenwart von Katalysatoren, wie Titanbutylat (= Orthotitansäure-tetrabutylester) herstellen. Gewöhnlich bestehen die Polyestersegmente jedoch aus Diol- und Dicarbonsäure-Einheiten. In die

5 Kondensationsreaktion können anstelle der freien Säuren naturgemäß auch entsprechende Säurederivate, wie Carbonylhalogenide (insbesondere Carbonylchloride), Carbonsäureanhydride oder Carbonsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylester eingesetzt werden. Die Diole oder Polyole haben allgemein ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Grundgerüst. Bevorzugte Diole zur Herstellung der Ester-

10 segmente sind Ethan-1,2-diol (= Ethylenglykol), Propan-1,2- und -1,3-diol, 2,2-Dimethyl-propan-1,3-diol (= Neopentylglykol), Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol und Cyclohexandiyl-bismethanol (insbesondere Cyclohexan-1,4-diyl-bismethanol). Es können auch Gemische von mehreren verschiedenen Diolen oder Polyolen eingesetzt werden. Die Di- oder Polycarbonsäuren haben

15 bevorzugt ebenfalls ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Grundgerüst, wobei aliphatische Dicarbonsäuren (wie Bernsteinsäure oder Adipinsäure) bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Adipinsäure. Eine Dicarbonsäure mit einem cycloaliphatischen Grundgerüst ist beispielsweise Cyclohexandicarbon-

20 säure (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure). Die Polyestersegmente können auch aus Einheiten von Hydroxycarbonsäuren oder deren Derivaten aufgebaut sein, beispielsweise aus 3-Hydroxy-propionsäure, 3-Hydroxy-buttersäure, 4-Hydroxy-buttersäure, 5-Hydroxy-pentansäure oder ε-Caprolacton. Besonders geeignet sind Polyesterurethane, die bei einer Temperatur von

25 190 °C und einer Belastung von 21,6 kg einen Volumenschmelzindex MVI (bestimmt gemäß ISO 01133) im Bereich von etwa 5 bis 15 cm<sup>3</sup>/10 min aufweisen.

Die erfindungsgemäße Folie läßt sich überraschenderweise heißsiegeln bzw. verschweißen. Dazu ist eine Temperatur von etwa 100 bis 250 °C und eine

30 Kontaktzeit von etwa 0,1 bis 5 s ausreichend. Ein zusätzlicher Kleber ist nicht

erforderlich. Folien aus thermoplastischer Stärke allein sind dagegen nicht heißsiegelfähig. Die erfindungsgemäße schlauchförmige Nahrungsmittelhülle ist darüber hinaus durchlässig für Rauch, auch für Kaltrauch. Sie ist glatt, ohne dabei speckig zu wirken. In ihrem Aussehen gleicht sie weitgehend einer Naturdarmhülle. Fettpartikel zeichnen sich gut ab, denn die Hülle ist vorzugsweise transparent. Auch nach erheblichem Wasserverlust sitzt sie noch glatt und prall auf dem Wurstbrät. Dieser Effekt wird vor allem den elastischen Eigenschaften der TPU-Matrix zugeschrieben. Die Hülle läßt sich einfach abschälen, ohne daß sie dabei spontan aufplatzt. Die Weiterreißfestigkeit ist gut. Diese Eigenschaft läßt sich zudem durch Änderung von Art und Anteil der Komponenten in dem thermoplastischen Gemisch, insbesondere durch die Ein-

arbeitung eines Füllstoffs (z. B. native Feinkornstärke), nach Wunsch einstellen. Neben den Komponenten a) und b) kann das thermoplastische Gemisch noch weitere nieder- oder hochmolekulare Bestandteile enthalten, die insbesondere als Weichmacher oder Gleitmittel dienen oder die Verträglichkeit der Komponenten miteinander verbessern. Durch diese Bestandteile können Homogenität und Fließfähigkeit des extrudierbaren thermoplastischen Gemisches gegebenenfalls noch verbessert bzw. gezielt eingestellt werden.

Als Weichmacher eignen sich besonders Mono-, Di-, Tri- und Polyglycerin, Sorbit, Polyethylenglykol (PEG), Citronensäuretriethylester, Acetyl-citronensäuretriethylester, Glycerintriacetat, Phthalsäureester (speziell Dimethylphthalat, Diethylphthalat und Dibutylphthalat) sowie Sorbit-mono- und -diester. Der Anteil an Weichmacher(n) beträgt bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt bis zu 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches.

Gleitmittel, die die Homogenität des thermoplastischen Gemisches verbessern, sind insbesondere pflanzliche Fette oder Öle, synthetische Triglyceride, Lecithine, ethoxylierte Fettalkohole oder Wachse. Epoxygruppen enthaltende

Öle, insbesondere epoxidiertes Leinöl sind besonders geeignete Additive, die für eine optimale Dispergierung der thermoplastischen Stärke in dem thermoplastischen Polyesterurethan sorgen und gleichzeitig in überraschender Weise das Extruderdrehmoment im Zuge der Gemischaufbereitung reduzieren. Der Anteil der Gleitmittel beträgt bis zu 12 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches.

Die erfindungsgemäße Folie kann schließlich noch mit Fasern verstärkt sein. Im allgemeinen sind die Fasern relativ kurz (durchschnittlich etwa 0,1 bis 3 mm, bevorzugt 0,2 bis 1,5 mm). Damit die Hülle biologisch abbaubar bleibt, sind Fasern aus Baumwoll-Linters, Holzzellstoff, aus regenerierter Cellulose ("Regeneratfasern"), aus Hanf, Flachs, Sisal oder Jute besonders geeignet. Der Anteil an Fasern beträgt bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von TPS + TPU. Vorzugsweise liegt der Faseranteil bei 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches. Die Fasern werden im Zuge des Blendaufbereitungsprozesses in dem thermoplastischen Gemisch gleichmäßig verteilt.

Die Folie kann entweder anstelle der Fasern oder zusätzlich noch Füllstoffe enthalten. Als Füllstoffe bieten sich beispielsweise Calciumcarbonat, Talkum, Kaolin (insbesondere Kaolin/Quarz-Mischungen, bekannt als "Neuburger Kieselerde"), Titandioxid, Silikate (insbesondere Wollastonit, ein Inosilikat), Anhydrit (= Calciumsulfat), Partikel aus Cellulose oder nativer Stärke (insbesondere solche mit einem Partikeldurchmesser von 15 µm oder weniger) an. Der mediane Durchmesser der Füllstoffpartikel ( $d_{pF}$ ) liegt im Bereich von 0,1 bis 50 µm, bevorzugt 0,1 bis 20 µm, besonders bevorzugt 1 bis 5 µm. Ihr Anteil kann bis zu 30 Gew.-% betragen, bevorzugt liegt er jedoch bei 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches.

Für Folien mit einer besonders hohen Stabilität gegenüber heißem oder kochendem Wasser hat es sich als günstig erwiesen, dem thermoplastischen Gemisch noch Vernetzungsmittel hinzuzufügen. Geeignete Vernetzungsmittel sind beispielsweise Dicarbonsäuren, Di- oder Triisocyanate (besonders Hexamethylendiisocyanat), Dialdehyde (besonders Glyoxal), Diepoxide, Diimine oder Silane bzw. Siloxane mit Vinylgruppe(n), beispielsweise Vinyl-trimethyl-silan. Der Vernetzer wird vorzugsweise erst dann zugesetzt, wenn die übrigen Komponenten des Gemisches bereits aufgeschmolzen sind. Der Anteil an Vernetzer(n) beträgt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches.

Die Herstellung von thermoplastischer Stärke ist beispielsweise aus den WO 90/05161 und 90/10019 bekannt. Bei der Plastifizierung wird die Helixstruktur der nativen Stärke aufgehoben, so daß sie sich danach in einem weitgehend amorphen Zustand befindet. In der thermoplastischen Stärke liegen 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, der ursprünglich eingesetzten nativen Stärke in destrukturierter Form vor. Der Destrukturierungsgrad läßt sich durch Bildanalyse von Aufnahmen, die mit polarisiertem Licht erzeugt wurden, durch dynamische Differenz-Calorimetrie (DSC) oder durch Bestimmung der Röntgenstreuung ermitteln. Die Destrukturierung und Plastifizierung erfolgt durch Erhitzen und Zuführen mechanischer Energie, beispielsweise durch längere thermische Behandlung in einem Knetter oder in einem Ein- oder Zweischneckenextruder. Damit die Stärke unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur schmilzt, sind Zusätze notwendig, wie Wasser, Glycerin, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Neopentylglykol, Diglycerin, N,N-Dimethyl-harnstoff, Sorbit oder Citrat. Beim Plastifizieren mit Wasser werden etwa 20 bis 25 Gew.-% Wasser, vorzugsweise etwa 17 Gew.-% Wasser hinzugefügt, jeweils bezogen auf das Gewicht der nativen Stärke. Dabei wird eine Masstemperatur von etwa 100 bis 130 °C eingehalten. Beim Plastifizieren mit

Glycerin beträgt dessen Anteil etwa 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 25 Gew.-%, wiederum jeweils bezogen auf das Gewicht der nativen Stärke. In diesem Fall hat sich eine Massetemperatur von 150 bis 170 °C als günstig erwiesen. Durch diese Behandlung läßt sich der Anteil der kristallinen Stärke auf 5 Gew.-% oder weniger absenken.

Das thermoplastische Gemisch läßt sich in üblichen Apparaturen, beispielsweise in einem Zweischnellenextruder, aus den genannten Komponenten herstellen. Besonders geeignet sind Extruder mit zwei gleichläufigen, dicht kämmenden 10 Schnecken, deren Drehzahl vorzugsweise bei 50 bis 400 pro min. liegt. Sie zeigen im Spaltbereich entgegengesetzt bewegte Schneckenoberflächen mit hoher Scherwirkung und können daher einen hohen Energiebetrag in das zu extrudierende Material eintragen. Ein homogenes, thermoplastisches Schmelzegemisch bildet sich aus den Einzelkomponenten bei einer Temperatur 15 von 150 bis 230 °C, bevorzugt von 170 bis 210 °C.

Zur Herstellung des thermoplastischen Gemisches sind mehrere Verfahrensvarianten möglich. In der ersten Variante wird native Stärke zunächst mit Hilfe der beschriebenen Destrukturierungshilfsstoffe (insbesondere Glycerin) plastifiziert. Über einen sogenannten Seitenstromextruder (side feeder) wird dann das 20 thermoplastische Polyesterurethan zugeführt. Es wird mit der aufgeschmolzenen und entgasten thermoplastischen Stärke vermischt, das resultierende Gemisch dann erneut entgast. Die Schmelze kann anschließend extrudiert, nach dem Abkühlen in ein lagerfähiges Granulat verwandelt werden. Ebenso gut kann sie 25 auch direkt mittels einer Schmelzepumpe einer Ringdüse zugeführt und zu einer schlauchförmigen Nahrungsmittelhülle verarbeitet werden. In einer weiteren Verfahrensvariante dient granuliert thermoplastische Stärke bzw. ein granuliertes Stärkederivat als Ausgangsmaterial. Nach dessen Aufschmelzen und Entgasen im Extruder folgt das Vermischen mit dem TPU. In einer dritten Variante werden 30 TPS und TPU zusammen dem Extruder zugeführt. Schließlich kann das thermo-



plastische Polyesterurethan auch mit nativer Stärke vermischt und damit "gefüllt" werden. Beim Vermischen im Extruder wird bereits ein ausreichender Anteil der Stärke plastifiziert, insbesondere wenn noch ein Plastifizierungshilfsstoff (z.B. Glycerin) hinzugefügt wird.

5

Zur Herstellung einer Schlauchfolie wird das thermoplastische Gemisch durch eine beheizte Ringdüse extrudiert. Die Temperatur in der Ringdüse liegt bei 100 bis 160 °C und damit vorzugsweise etwas niedriger als in den vorgeschalteten Heizzonen des Compoundier- bzw. Plastifizierextruders (dort beträgt sie im allgemeinen 110 bis 190 °C).

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie, bei dem ein durch Extrusion hergestellter Schlauch durch Aufblasen mit Luft (oder einem anderen Gas) blasgeformt wird, wobei der flächenbezogene Verstreckungsgrad  $\lambda_A = \lambda_1 \cdot \lambda_2$  im Bereich von 2 bis 70, bevorzugt von 4 bis 40, besonders bevorzugt von 6 bis 20 liegt. In dem Schlauchfolien-Blasprozess sind die Verstreckraten wie folgt definiert:

15

$$\lambda_1 = D_S/D_D; \lambda_2 = v_S/v_D; \lambda_3 = S_S/S_D,$$

20

wobei

$D_S$  Folienschlauchdurchmesser,

$D_D$  Düsendurchmesser,

$v_S$  Schlauchabzugsgeschwindigkeit,

$v_D$  mittlere Schmelzeaustrittsgeschwindigkeit aus der Düse,

25

$S_S$  Foliendicke und

$S_D$  Düsenaustrittsspaltweite bedeuten.

Aus Kontinuitätsgründen muß gelten  $\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1$ , d. h. der flächenbezogene Verstreckungsgrad  $\lambda_A$  ist der Produktdickenreduktion  $\lambda_3$  umgekehrt proportional.

30

Soll eine Flachfolie hergestellt werden, so kann die Polymerschmelze auch durch eine Breitschlitzdüse extrudiert werden. Durch Verstreckung in Längs- und Querrichtung (beispielsweise mit Hilfe eines Kluppenrahmens) lassen sich dann die angegebenen flächenbezogenen Verstreckungsgrade erreichen. Daneben  
5 kann die beschriebene blasgeformte Schlauchfolie natürlich auch durch einfaches Aufschneiden zu einer Flachfolie werden.

Erst durch den Verstreck- und Orientierungsvorgang erhalten die Schläuche die optimale Festigkeit, Dehnung, Kaliberhaltung und Schrumpffähigkeit. Wie stark  
10 ausgeprägt jede dieser Eigenschaften ist, hängt primär von der Zusammensetzung des thermoplastischen Gemisches ab. So lassen sich die Nahrungsmittelhüllen durch gezielte Auswahl von Art und Anteil der einzelnen Komponenten des thermoplastischen Gemisches oder durch Einstellen der Verstreckungsparameter den unterschiedlichen Anforderungen anpassen. Gegebenenfalls  
15 können die blasgeformten Hüllen auch noch teilweise thermofixiert werden. Die erfindungsgemäße Folie besteht allgemein aus nur einer Schicht. Durch Coextrusion lassen sich jedoch auch mehrschichtige Hüllen herstellen.

Durch Waschen in einem geeigneten Bad, beispielsweise einem Wasserbad  
20 oder einem Bad aus verdünnter (etwa 1gew.-%iger) Säure, lassen sich wasserlösliche Weichmacher bzw. Plastifizierungsmittel aus der erfindungsgemäßen Folie entfernen. Überraschenderweise zeigte sich, daß sich dadurch die mechanischen Eigenschaften der Folie nicht verschlechtern. Der Anteil an Weichmachern bzw. Plastifizierungsmitteln beträgt nach diesem Waschen  
25 vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der trockenen Hülle.

In einem weiteren Verfahrensschritt können die schlauchförmigen Hüllen mit einer Innen- und/oder Außenpräparation versehen werden, um sie für die  
30 verschiedenen Verwendungen als Wursthülle noch besser geeignet zu machen.

Dafür lassen sich die meisten der flüssigen Präparationen, die auch für die Veredelung von Cellulosehydrathüllen üblich sind, in entsprechend angepaßter Konzentration einsetzen. So ist es besonders günstig, die innere Oberfläche einer für Dauerwurst vorgesehenen Hülle mit Eiweiß (bevorzugt Casein, Gelatine, Sojaprotein oder Weizenprotein) zu überziehen. Das Eiweiß wird dabei üblicherweise mit einem (Di-)Aldehyd an die Oberfläche der Hülle gebunden. Durch den Einsatz von Harzen oder durch den Zusatz von Trennmitteln zum Eiweiß/Aldehyd kann die Schälbarkeit der Wursthülle eingestellt werden. Die Haftung der Hülle am Wurstbrät läßt sich mit bekannten Rezepturen bis zu einer starken Trennwirkung reduzieren (das ist beispielsweise erforderlich im Fall der Thüringer Blutwurst).

Geeignete Außenpräparationen sind ebenfalls bereits von Cellulosehüllen bekannt. Durch Behandeln der äußeren Oberfläche der Hülle mit einer solchen Präparation lassen sich insbesondere Schimmelresistenz, Oberflächenrauhigkeit und Bedruckbarkeit einstellen.

Die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle kann in ihren Eigenschaften so weit variiert werden, daß sie einem Naturdarm oder einem Cellulosedarm entspricht. Ihre guten Quell- und Schrumpfeigenschaften bewirken, daß sie jederzeit straff am Wurstbrät anliegt und daß sich auch beim langsamen Abtrocknen keine Falten bilden. Durch die Wahl der Komponenten kann die Permeabilität der Hülle für Wasser, Wasserdampf und Sauerstoff exakt eingestellt werden. Überraschend zeigte sich, daß die erfindungsgemäße Hülle durchlässig für Rauch ist, so daß sie sich für geräucherte Rohwurstsorten (beispielsweise Salami- oder Cervelatwurst) besonders gut eignet. Mit der erfindungsgemäßen Hülle lassen sich jedoch auch andere Nahrungsmittel verpacken, beispielsweise Käse.

Die zur Herstellung der Hülle eingesetzte Stärke gehört darüber hinaus zu den besonders gern verwendeten nachwachsenden Rohstoffen. Bei der Kompostie-

5      rung wird die erfindungsgemäße Hülle besonders schnell abgebaut, da den Mikroben neben dem Polyesterurethan auch die leicht verwertbare Stärke als Kohlenstoffquelle zur Verfügung steht. Es findet somit ein co-metaboler Abbau statt, bei dem die harten aromatischen Polyurethansegmente sehr viel schneller abgebaut werden als normal.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Die Prozente sind als Gewichtsprozente zu verstehen, soweit nicht anders angegeben.

## 10      **Herstellung der thermoplastischen Polymergemische**

### Beispiel 1

Herstellung thermoplastischer Stärke und des Gemisches aus thermoplastischer Stärke und Polyurethan

15      a)      100 kg Maisstärke wurden unter vermindertem Druck auf einen Wassergehalt von weniger als 0,3 % im Vakuum getrocknet und mit 20 kg Glycerin (99 %ig) und 2 kg epoxidiertem Leinöl in einem Zweisechnecken-Extruder bei 160 bis 190 °C aufgeschmolzen und gut durchmischt. Sie wurde dann extrudiert und granuliert. Beim anschließenden Lagern des Granulats blieb die Stärke im amorphen und damit thermoplastischen Zustand.

20      b)      100 kg native Maisstärke und 20 kg Glycerin wurden zusammen mit 2 kg epoxidiertem Leinöl in einem gleichsinnig drehenden Zweisechnecken-Extruder mit einer Verfahrenslänge von 40 D vermischt und plastifiziert, wobei eine Stärkedestrukturierung eintrat. Durch mehrere Entgasungen wurde der Wassergehalt auf unter 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Maisstärke, gesenkt. Die Extrusion erfolgte mit dem Temperaturprofil 100 °C → 175 °C → 170 °C.

25     

30

- 5 c) 60 kg des unter b) beschriebenen Granulats wurden in einem Zweischnellenextruder aufgeschmolzen, entgast und anschließend mit 60 kg thermoplastischem Polyesterurethan vermischt, wobei das TPU über einen Seitenstromextruder zugeführt wurde. Die Estersegmente in dem Polyesterurethan bestanden aus Adipinsäure- und Ethylenglykol-Einheiten und hatten eine mittlere Molmasse  $M_w$  von 3.500 bis 4.000 g/mol. Das thermoplastische Polymergemisch wurde anschließend granuliert.

#### Beispiel 2

- 10 Beispiel 1 wurde wiederholt mit der einzigen Abweichung, daß ein Polyesterurethan verwendet wurde, dessen Estersegmente aus Adipinsäure- und Butan-1,4-diol-Einheiten aufgebaut waren und eine mittlere Molmasse von 2.000 g/mol hatten.

#### Beispiel 3

- 15 Beispiel 1 wurde wiederholt mit der einzigen Abweichung, daß das TPU einen Anteil von 40 statt 50 Gew.-% hatte, bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches.

#### Beispiel 4

- 20 Beispiel 2 wurde wiederholt mit der einzigen Abweichung, daß das TPU einen Anteil von 40 statt 50 Gew.-% hatte, bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches.

#### **25 Herstellung der Nahrungsmittelhüllen**

#### Beispiel 5

- 30 Das im Beispiel 2 beschriebene Granulat wurden in einem Extruder bei 170 °C aufgeschmolzen. Die Drehzahl der Extruderschnecke betrug 35 Umdrehungen pro Minute. Anschließend wurde die Schmelze durch eine Ringdüse mit einem

Durchmesser von 25 mm und einem Düsenpalt von 1,0 mm extrudiert. Die Temperatur in der Ringdüse betrug 165 °C, die Abzugsgeschwindigkeit 4,7 m/min. Nach dem Blasformen wurde ein Schlauch mit einem Durchmesser von 65 mm (= Kaliber 65) erhalten ( $\rightarrow D_S/D_D = \lambda_1 = 2,6$ ).

5

#### Beispiel 6

Das im Beispiel 1 beschriebene Granulat wurde wie im vorangehenden Beispiel aufgeschmolzen und extrudiert. Die Ringdüse hatte dabei einen Durchmesser von 25 mm und einen Düsenpalt von 0,75 mm. Nach dem Blasformen wurde ein Schlauch vom Kaliber 120 mit einer Wanddicke von 60 µm erhalten. Im gewässerten Zustand betrug die Reißfestigkeit  $\sigma_R$  des Schlauches 14,3 N/mm<sup>2</sup> und die Reißdehnung  $\epsilon_R$  211 %.

10

#### Beispiel 7

Das im Beispiel 2 beschriebene Granulat wurde aufgeschmolzen und extrudiert. Die Ringdüse hatte dabei einen Durchmesser von 10 mm und einen Düsenpalt von 0,9 mm. Die Temperatur des Schlauchextrusionswerkzeugs betrug 145 °C, die Abzugsgeschwindigkeit 4,5 m/min. Nach dem Blasformen wurde ein Schlauch vom Kaliber 30 mit einer Wanddicke von 65 µm erhalten. Im gewässerten Zustand lag seine Reißfestigkeit von 11,3 N/mm<sup>2</sup> und die Reißdehnung bei 236 %.

15

20

#### Beispiele 8 bis 10

Das im Beispiel 2 beschriebene Granulat wurde aufgeschmolzen (Schmelztemperatur von 182 °C) und extrudiert. Die Schneckendrehzahl des Extruders betrug 29 UpM. Die Ringdüse hatte dabei einen Durchmesser von 15 mm und einen Düsenpalt von 0,6 mm. Die Extrusion erfolgte mit folgendem Zylindertemperaturprofil: 130 °C, 170 °C, 190 °C, 190 °C. Die Austrittsgeschwindigkeit betrug 1,24 m/min, der Ausstoß 2,5 kg/h. Auf diese Weise wurden Blasfolien-schläuche vom Kaliber 45 (Flachbreite 70 mm) mit verschiedener Wanddicke

25

30

hergestellt. Die Schwankung in der Flachbreite betrug  $\pm 0,5$  mm. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsdaten und Prozeßparameter zusammengefaßt.

Tabelle

5	<b>Beispiele</b>		<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
	Abzugsgeschwindigkeit [m/min]		2,7	4,2	3,0
	Wanddicke [ $\mu\text{m}$ ]		88	51	72
10	Längsstreckung		2,2	3,4	2,4
	Querstreckung		2,9	2,9	2,9
	Dickenverhältnis		7,2	11,4	8,6
	Reißfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	längs quer	19,6 17,2	20,3 16,2	19,5 17,9
15	Reißdehnung [%]	längs quer	446,7 453,3	468,1 415,2	446,7 443,4
	<b>in gewässertem Zustand</b>				
20	Reißfestigkeit (quer) [N/mm <sup>2</sup> ]		6,7	6,3	6,3
	Reißdehnung (quer) [%]		221	168,9	192,4
25	<b>nach dem Waschen mit vollentsalztem Wasser ('VE-Wasser') und nach dem Trocknen</b>				
	Wanddicke [ $\mu\text{m}$ ]		70		
	Restglyceringehalt, bezogen auf die trockene Hülle [%]		1,3		
30	Reißfestigkeit (quer) [N/mm <sup>2</sup> ]		20,5		
	Reißdehnung (quer) [%]		232		

Die erfindungsgemäßen Nahrungsmittelhüllen sind beständig in Wasser, quellen jedoch darin und schrumpfen wieder beim Trocknen. Sie können in Form von einseitig abgebundenen Abschnitten oder in aufgestockter Form als sogenannte "Raupen" auf die Füllvorrichtung aufgesetzt werden. Sie sind insbesondere als

5 Hüllen für Dauerwurst, (d.h. für eine Rohwurst mit besonders hohem Reifegrad) geeignet.

Die Hüllen wurden mit Salamibrät gefüllt. Die Haftung am Brät war gering (Schälbarkeit nach 2 Wochen: "2" auf einer Werteskala von 1 bis 6, wobei "1" für

10 "sehr leicht schälbar" und "6" für "übermäßig starke Haftung, Hülle kann nicht zerstörungsfrei abgezogen werden" steht).

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Hüllen besteht darin, daß TPU selbst für keine große Affinität zum Dauerwurstbrät sorgt und für dieses Brät keine

15 zusätzliche Präparation erforderlich ist.



Patentansprüche

1. Folie, die thermoplastische Stärke und/oder ein thermoplastisches Stärkederivat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem thermoplastischen Gemisch hergestellt ist, das a) thermoplastische Stärke und/oder ein thermoplastisches Stärkederivat und b) mindestens ein Polyesterurethan umfaßt, wobei das Gewichtsverhältnis a) : b) im Bereich von 75 : 25 bis 5 : 95 liegt, und daß sie einen flächenbezogenen Verstreckungsgrad von 2 bis 70 aufweist.
2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis a) : b) im Bereich von 30 : 70 bis 60 : 40 liegt.
3. Folie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Stärkederivat ein Stärkeester, bevorzugt ein Stärkealkanoat, besonders bevorzugt Stärkeacetat, ist.
4. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterurethan aus harten Polyurethan- und weichen Polyester-Segmenten besteht, wobei die Segmente in alternierender Folge angeordnet sind.
5. Folie gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Polyurethansegmente in dem thermoplastischen Polyesterurethan 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesterurethans, beträgt.
6. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch mindestens einen Weichmacher, vorzugsweise Glycerin, Diglycerin, Sorbit, Polyethylen-

glykol, Citronensäuretriethylester, Acetyl-citronensäuretriethylester, Glycerintriacetat, einen Phthalsäureester oder Sorbit-mono- oder -diester enthält, wobei der Anteil an Weichmacher(n) bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt bis zu 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches, beträgt.

5

7. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch mindestens ein Gleitmittel, bevorzugt ein pflanzliches Fett oder ein pflanzliches Öl, ein synthetisches Triglycerid, Lecithin, einen ethoxylierten Fettalkohol oder ein Wachs, enthält, wobei der Anteil an Gleitmittel(n) bis zu 12 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches, beträgt.

10

15

8. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch mit Fasern, bevorzugt Fasern aus Baumwoll-Linters, Holzzellstoff, aus regenerierter Cellulose, aus Hanf, Flachs, Sisal oder Jute, vermischt ist, wobei der Anteil an Fasern bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt.

20

9. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch Füllstoffe, bevorzugt Calciumcarbonat, Talkum, Kaolin, Titandioxid, Anhydrit, einem Silikat oder feinkörnige Cellulose- oder Stärkepartikel enthält, wobei der Anteil der Füllstoffe bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt.

25

30

10. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch mindestens ein Vernetzungsmittel, bevorzugt eine Dicarbonsäure, ein Di- oder Triisocyanat,  
5 ein Dialdehyd, ein Diepoxid, ein Diimin oder ein Silan bzw. Siloxan mit Vinylgruppe(n), enthält, wobei der Anteil an Vernetzer(n) bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt.
- 10 11. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie heißsiegelfähig ist.
- 15 12. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Innen- und/oder Außenpräparation versehen ist.
- 20 13. Verfahren zur Herstellung einer Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der aus dem thermoplastischen Gemisch durch Extrusion hergestellter Schlauch blasgeformt wird, wobei der flächenbezogene Verstreckungsgrad im Bereich von 2 bis 70, bevorzugt von 4 bis 40, besonders bevorzugt von 6 bis 20 liegt.
- 25 14. Verwendung der Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 als Verpackungsfolie, insbesondere für Nahrungsmittel, bevorzugt als nahtlose, schlauchförmige Wursthülle.

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L3/00 C08L3/02 C08L3/06 A22C13/00 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L A22C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 247 830 A (VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE) 22 July 1987 (1987-07-22)	1,2, 4-11,13, 14
Y	page 2, paragraph 7; claims 1-4; example 1	3,12
E	DE 198 05 925 A (KALLE NALO GMBH) 19 August 1999 (1999-08-19) claims 1-12; examples 1-4	1-14
A	EP 0 820 698 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 28 January 1998 (1998-01-28) cited in the application	1,11-14
Y	page 5, line 32-36; claims 1,2,4	12
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 1999

Date of mailing of the international search report

29/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Radke, M

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 196 33 476 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH) 26 February 1998 (1998-02-26) page 3, line 32; claim 1; examples 1-10 ----	3
X	DE 34 28 111 A (VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE) 28 March 1985 (1985-03-28)  examples 3,5 ----	1,2, 4-11,13, 14
A	EP 0 841 432 A (BAYER AG) 13 May 1998 (1998-05-13) page 8, line 18-60; examples 3-6 -----	1,2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03400

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DD 247830	A	22-07-1987	NONE		
DE 19805925	A	19-08-1999	WO	9940797 A	19-08-1999
EP 0820698	A	28-01-1998	DE	19630236 A	29-01-1998
			CA	2211273 A	26-01-1998
			US	5928739 A	27-07-1999
DE 19633476	A	26-02-1998	WO	9807782 A	26-02-1998
DE 3428111	A	28-03-1985	DD	235457 A	07-05-1986
			DD	222037 A	08-05-1985
EP 0841432	A	13-05-1998	DE	19645663 A	07-05-1998
			JP	10140002 A	26-05-1998
			US	5898049 A	27-04-1999

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08L3/00 C08L3/02 C08L3/06 A22C13/00 C08J5/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L A22C C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 247 830 A (VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE) 22. Juli 1987 (1987-07-22)	1,2, 4-11,13, 14
Y	Seite 2, Absatz 7; Ansprüche 1-4; Beispiel 1	3,12
E	DE 198 05 925 A (KALLE NALO GMBH) 19. August 1999 (1999-08-19) Ansprüche 1-12; Beispiele 1-4	1-14
A	EP 0 820 698 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 28. Januar 1998 (1998-01-28) in der Anmeldung erwähnt	1,11-14
Y	Seite 5, Zeile 32-36; Ansprüche 1,2,4	12
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/09/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Radke, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 196 33 476 A (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH) 26. Februar 1998 (1998-02-26) Seite 3, Zeile 32; Anspruch 1; Beispiele 1-10 ----	3
X	DE 34 28 111 A (VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE) 28. März 1985 (1985-03-28)  Beispiele 3,5 ----	1,2, 4-11,13, 14
A	EP 0 841 432 A (BAYER AG) 13. Mai 1998 (1998-05-13) Seite 8, Zeile 18-60; Beispiele 3-6 -----	1,2



# INTERNATIONALES RESEARCHERBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03400

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 247830 A	22-07-1987	KEINE	
DE 19805925 A	19-08-1999	WO 9940797 A	19-08-1999
EP 0820698 A	28-01-1998	DE 19630236 A	29-01-1998
		CA 2211273 A	26-01-1998
		US 5928739 A	27-07-1999
DE 19633476 A	26-02-1998	WO 9807782 A	26-02-1998
DE 3428111 A	28-03-1985	DD 235457 A	07-05-1986
		DD 222037 A	08-05-1985
EP 0841432 A	13-05-1998	DE 19645663 A	07-05-1998
		JP 10140002 A	26-05-1998
		US 5898049 A	27-04-1999

March 7, 2000

09/700839  
532 Rec'd POSTED 21 NOV 2000  
EP 009903400

- 19 -

Patent claims

1. A film which comprises thermoplastic starch and/or a thermoplastic starch derivative and which is produced from a thermoplastic mixture which comprises a) thermoplastic starch and/or a thermoplastic starch derivative and b) at least one polyester urethane, with the weight ratio a):b) being in the range from 75:25 to 5:95, and which has an area-based drawing ratio of from 2 to 70.
2. The film as claimed in claim 1, wherein the weight ratio a):b) is in the range from 30:70 to 60:40.
3. The film as claimed in claim 1 or 2, wherein the thermoplastic starch derivative is a starch ester.
4. The film as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein the polyester urethane consists of hard polyurethane segments and soft polyester segments, the segments being arranged in alternating sequence.
5. The film as claimed in claim 4, wherein the proportion of polyurethane segments in the thermoplastic polyester urethane is from 10 to 90% by weight based on the total weight of the polyester urethane.
6. The film as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein the thermoplastic mixture comprises at least one plasticizer, the proportion of plasticizer(s) being up to 40% by weight based on the total weight of the thermoplastic mixture.

7. The film as claimed in one or more of claims 1 to 6, wherein the thermoplastic mixture comprises at least one lubricant, the proportion of lubricant(s) being up to 12% by weight based on the total weight of the thermoplastic mixture.
- 5
8. The film as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherein the thermoplastic mixture is mixed with fibers, the proportion of fibers being up to 30% by weight based on the total weight of the mixture.
- 10
9. The film as claimed in one or more of claims 1 to 8, wherein the thermoplastic mixture comprises fillers, the proportion of the fillers being up to 30% by weight based on the total weight of the mixture.
- 15
10. The film as claimed in one or more of claims 1 to 9, wherein the thermoplastic mixture comprises at least one crosslinker, the proportion of crosslinker(s) being up to 10% by weight based on the total weight of the mixture.
- 20
11. The film as claimed in one or more of claims 1 to 10, wherein it is hot-sealable.
12. The film as claimed in one or more of claims 1 to 11, wherein it is furnished with an inner and/or outer preparation.
- 25
13. A process for producing a film as claimed in one or more of claims 1 to 12, which comprises blowing the tube which is produced from the thermoplastic mixture by extrusion, the area-based drawing ratio being in the range from 2 to 70.

March 7, 2000

EP 009903400

- 21 -

14. The use of the film as claimed in one or more of claims 1 to 12 as packaging film.
15. The use of the film as claimed in one or more of claims 1 to 12 as seamless, tubular sausage casing.

5

AMENDED PAGE